

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1001038A7

NUMERO DE DEPOT : 8900314

Classif. Internat. : C01B 801J

Date de délivrance : 20 Juin 1989

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 22 Mars 1989 à 14h15
à l' Office de la Propriété Industrielle.

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ENIRICERCHES S.p.A.; ENICHEM SYNTHESIS S.p.A.
Corso Venezia 16, MILAN(ITALIE); Via Ruggero Settimo 55, PALERMO (ITALIE)

représenté(e)(s) par : EVERATH Philippe, CABINET REDE, Avenue Antoine
Depage, 13 - 1050 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : PROCEDE POUR LA PREPARATION DE MATERIAUX SYNTHETIQUES CRISTALLINS
POREUX CONSTITUES D'OXYDES DE SILICIUM ET DE TITANE.

INVENTEUR(S) : Bellussi Giuseppe, Via Alberto Scotti 44, Piacenza (IT); Carati Angela,
Via Repubblica 9/n, San Giuliano Milanese, Milan (IT); Clerici Mario Gabriele, Via
Europa 34, San Donato Milanese, Milan (IT); Esposito Antonio, Via Liberta 70, San Donato
Milanese (Milan)(IT); Millini Roberto, Via San Martino 14, Pavia (IT); Buonomo Franco, Via
Trento 4, San Donato Milanese (Milan)(IT)

Priorité(s) 23.03.88 IT ITA 1990288

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 20 Juin 1989
PAR DELEGATION SPECIALE :

PROCÉDE POUR LA PREPARATION DE MATERIAUX SYNTHETIQUES
CRISTALLINS POREUX CONSTITUES D'OXYDES DE SILICIUM ET
DE TITANE

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de matériaux synthétiques cristallins poreux constitués d'oxydes de silicium et de titane et correspondant à la formule

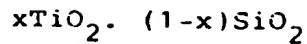
5
$$x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$$

où x est compris entre 0,0005 et 0,04,

au départ de réactifs constitués d'une source d'oxydes de silicium et de titane, d'eau et d'hydroxyde de tétra-alkylammonium et, éventuellement, de trialkylalcano-
10 ammonium choisis dans le groupe constitué de l'hydroxyde de tétrabutylammonium et de l'hydroxyde de méthyltributylammonium pris séparément, ou bien du groupe constitué de l'hydroxyde de tétrabutylammonium, de l'hydroxyde de tétraéthylammonium, de l'hydroxyde de
15 tétrapropylammonium, de l'hydroxyde de méthyltributylammonium, de l'hydroxyde de tétraméthylammonium et de l'hydroxyde de triméthyléthanolammonium en mélange binaire ou ternaire entre eux.

La présente invention concerne donc un procédé
20 pour préparer des matériaux synthétiques cristallins poreux constitués d'oxydes de silicium et de titane. Le brevet belge n° 881.111 a déjà décrit une silice poreuse et cristalline ayant une structure du type des silicates (silicalites) dans laquelle le titane remplace la silice

1 et qui répond à la formule



où x est compris entre 0,0005 et 0,04.

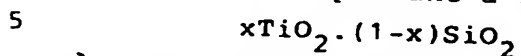
La préparation des matériaux faisant l'objet
 5 de la présente demande consiste à partir de réactifs
 constitués d'une source d'oxydes de silicium et de titane
 et d'une base organique azotée et d'eau, avec les rapports
 molaires suivants :

10 SiO_2 de 5 à 200,
 OH^-SiO_2 de 0,1 à 1,0
 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 20 à 200
 RN^+/SiO_2 de 0,1 à 2,

où RN^+ est le cation de la base organique azotée; le
 mélange des réactifs avec l'eau est ensuite soumis à
 15 un traitement hydrothermique en autoclave, à une
 température comprise entre 130 et 200°C, sous la pression
 résultante de l'autoclave et pendant une période de
 6 à 30 jours ; les cristaux obtenus sont ensuite séparés
 de la solution-mère, sont lavés à l'eau et séchés, et
 20 chauffés ensuite pendant 1 à 72 heures dans l'air à
 550°C.

La base organique azotée est un hydroxyde
 de tétra-alkylammonium : l'hydroxyde de tétrapropyl-
 ammonium est celui qu'on préfère et qui est utilisé
 25 dans les exemples décrits ci-après. On a constaté
 maintenant avec surprise que si l'on utilise d'autres
 hydroxydes de tétra-alkylammonium et, éventuellement,
 de trialkylalcanolammonium, on réussit à obtenir d'autres
 matériaux cristallins poreux (zéolites) qui répondent
 30 encore à la formule générale mentionnée ci-dessus mais
 qui présentent des caractéristiques différentes quand
 on les examine aux rayons X et aux rayons infrarouges
 (IR), lesdits matériaux ayant des propriétés
 catalytiques analogues à celles des matériaux faisant
 35 l'objet du brevet précité.

1 La présente invention a pour objet principal
un procédé pour la préparation de matériaux synthétiques
cristallins poreux constitués d'oxydes de silicium et
de titane et répondant à la formule



où x est compris entre 0,0005 et 0,04
au départ de réactifs constitués d'une source d'oxydes
de silicium et de titane et d'une base organique azotée
choisie dans le groupe constitué des hydroxydes de
10 tétra-alkylammonium et/ou de trialkylalcanolammonium
et d'eau, avec les rapports molaires suivants :

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ de 5 à 200

OH^-/SiO_2 de 0,1 à 2,0

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 10 à 200

15 RN^+/SiO_2 de 0,1 à 2,0

où RN^+ est le cation tétra-alkylammonium et,
éventuellement, trialkylalcanolammonium, le mélange
des réactifs avec l'eau étant soumis à un traitement
hydrothermique en autoclave à une température comprise
20 entre 90 et 200°C, à la pression résultante de
l'autoclave et pendant une période de 10 heures à 30
jours, tandis que les cristaux ainsi obtenus sont ensuite
séparés de la solution-mère, sont lavés à l'eau et
séchés, et sont finalement chauffés pendant 1 à 72 heures
25 dans l'air à une température comprise entre 450 et 700°C.

La caractéristique essentielle dudit procédé
consiste à utiliser des hydroxydes de tétra-alkylammonium
et, éventuellement, de trialkylalcanolammonium choisis
dans le groupe constitué de l'hydroxyde de tétrabutyl-
30 ammonium et de l'hydroxyde de méthyltributylammonium
pris séparément, ou bien dans le groupe constitué de
l'hydroxyde de tétrabutylammonium, de l'hydroxyde de
tétraéthylammonium, de l'hydroxyde de tétrapropyl-
ammonium, de l'hydroxyde de méthyltributylammonium,
35 de l'hydroxyde de tétraméthylammonium et de l'hydroxyde

1 de triméthylammonium en mélanges binaires ou ternaires
entre eux. La source d'oxyde de silicium peut être un
orthosilicate de tétra-alkyle et, de préférence, un
orthosilicate de tétraéthyle, ou bien aussi simplement
5 de la silice sous forme colloïdale.

La source d'oxyde de titane peut être un
composé du titane hydrolysable choisi, de préférence,
parmi le TiCl_4 , le TiOCl_2 et le $\text{Ti}(\text{alcoxy})_4$, mais en
préférant toutefois le $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

10 La présente invention concerne également les
matériaux obtenus grâce au dit procédé. Les matériaux
synthétiques obtenus grâce à la présente invention
présentent une structure cristalline à l'examen aux
rayons X.

15 Cet examen est effectué avec un diffractomètre
à poudre muni d'un système électronique de comptage
des impulsions, en utilisant la radiation CuK_2 . Pour
le calcul des valeurs de l'intensité, on mesure les
hauteurs des pics en les notant sous forme de pourcentage
20 par rapport à la hauteur du pic le plus intense. Suivant
les hydroxydes de tétra-alkylammonium utilisés, on
obtient la formation de matériaux correspondant toujours
à la formule générale précitée, mais présentant des
spectres de diffraction différents aux rayons X et aux
25 rayons IR.

Dans le cas où l'on utilise uniquement
l'hydroxyde de tétrabutylammonium, le matériau
synthétique ainsi obtenu, qui présente toujours la
formule générale précitée, se caractérise par le fait
30 que son spectre de diffraction aux rayons X correspond
à celui représenté à la figure 1 (les intensités
relatives des lignes les plus intenses sont indiquées
au tableau I) et son spectre IR correspond à celui
représenté à la figure 2.

35 Plus particulièrement, le spectre de

- 1 diffraction aux rayons X dudit matériau, qui est appelé TS-2, présente les réflexions typiques de la structure de la silicalite-2.

Si l'on utilise des mélanges des bases

- 5 ammoniacales précitées, ou bien uniquement l'hydroxyde de méthyltributylammonium, on obtient des produits qui ont toujours la formule générale précitée mais qui présentent des spectres de diffraction aux rayons X qui, bien qu'ils puissent être attribués à celui de
10 la TS-1 pour ce qui concerne les valeurs de la distance interplanaire \underline{d} , présentent des variations significatives des rapports d'intensité d'un certain nombre de réflexions pour ce qui concerne les autres qui conservent leur intensité caractéristique.

- 15 Ce groupe de produits sera appelé TS-3. Les principales réflexions en rapport avec le phénomène précité sont caractérisées par les valeurs suivantes de \underline{d} :

	$9.71 \pm 0.10 \text{ \AA}$
	$6.35 \pm 0.07 \text{ \AA}$
20	$5.70 \pm 0.07 \text{ \AA}$
	$4.26 \pm 0.05 \text{ \AA}$
	$4.00 \pm 0.05 \text{ \AA}$
	$3.75 \pm 0.05 \text{ \AA}$
	$3.65 \pm 0.05 \text{ \AA}$
25	$3.44 \pm 0.05 \text{ \AA}$
	$2.95 \pm 0.05 \text{ \AA}$

- Dans un matériau titanosilicaté simple, la diminution de l'intensité est semblable en pourcentage pour toutes les réflexions précitées, alors que la valeur
30 absolue du phénomène varie d'un produit à l'autre. Pour donner une idée quantitative du phénomène, on a choisi le rapport entre l'intensité de la réflexion à $\underline{d} = 3.65 \pm 0.05 \text{ \AA}$ (I_1) (intensité variable) et celle de la réflexion à $\underline{d} = 3.95 \pm 0.05 \text{ \AA}$ (I_2) (intensité
35 invariable).

1 Dans la TS-1, le rapport I_1/I_2 est typiquement
voisin de 0,40 ; dans la TS-2, ce rapport I_1/I_2 est
inférieur à 0,1 et tend vers 0.

5 Dans le cas où l'on utilise comme hydroxydes
de tétra-alkylammonium des mélanges d'hydroxydes de
tétra-alkylammonium et de tétrapropylammonium, le
matériau synthétique obtenu, quoique ayant toujours
la formule générale précitée, se caractérise par le
fait qu'il présente un spectre de diffraction aux rayons
10 X correspondant à celui représenté à la figure 3 et
un spectre IR correspondant à celui représenté à la
figure 4. Dans le matériau ainsi obtenu, le rapport
 I_1/I_2 a une valeur comprise entre 0,37 et 0,10 et, de
préférence, entre 0,36 et 0,30.

15 Dans le cas où l'on utilise comme hydroxydes
de tétra-alkylammonium des mélanges d'hydroxydes de
tétraéthylammonium et de tétrabutylammonium, le matériau
synthétique obtenu, quoique ayant toujours la formule
générale précitée, se caractérise par le fait qu'il
20 présente un spectre de diffraction aux rayons X
correspondant à celui représenté à la figure 5 et un
spectre IR correspondant à celui représenté à la
figure 6. Le rapport I_1/I_2 est compris entre 0,37 et
0,10 et, de préférence, entre 0,30 et 0,20.

25 Dans le cas où l'on utilise comme hydroxydes
de tétra-alkylammonium l'hydroxyde de méthyltributyl-
ammonium, le matériau synthétique ainsi obtenu, quoique
ayant toujours la formule générale précitée, se
caractérise par le fait qu'il présente un spectre de
30 diffraction aux rayons X correspondant à celui représenté
à la figure 7 et un spectre IR correspondant à celui
représenté à la figure 8.

Le rapport I_1/I_2 est compris entre 0,37 et
0,10 et, de préférence, entre 0,30 et 0,20.

35 Dans le cas où l'on utilise comme hydroxydes

1 de tétra-alkylammonium des mélanges d'hydroxydes de
 tétrapropylammonium et de tétrabutylammonium, le matériau
 synthétique ainsi obtenu, quoique ayant toujours la
 formule générale précitée, se caractérise par le fait
 5 qu'il présente un spectre de diffraction aux rayons
 X correspondant à celui représenté à la figure 9 et
 un spectre IR correspondant à celui représenté à la
 figure 10.

Le rapport I_1/I_2 est compris entre 0,37 et
 10 0,10 et, de préférence, entre 0,35 et 0,25.

Dans le cas où l'on utilise comme hydroxydes
 de tétra-alkylammonium des mélanges d'hydroxydes de
 méthyltributylammonium et de tétraméthylammonium, le
 matériau synthétique ainsi obtenu, quoique ayant
 15 toujours la formule générale précitée, se caractérise
 par le fait qu'il présente un spectre de diffraction
 aux rayons X correspondant à celui représenté à la figure
 11 et un spectre IR correspondant à celui représenté
 à la figure 12.

Le rapport I_1/I_2 est compris entre 0,37 et
 20 0,10 et, de préférence, entre 0,30 et 0,20.

Dans le cas où l'on utilise comme hydroxydes
 de tétra-alkylammonium des mélanges d'hydroxydes de
 tétrabutylammonium et de triméthyléthanolammonium, le
 25 matériau synthétique obtenu, quoique ayant toujours
 la formule générale précitée, se caractérise par le
 fait qu'il présente un spectre de diffraction aux rayons
 X correspondant à celui représenté à la figure 13 et
 un spectre IR correspondant à celui représenté à la
 30 figure 14.

Le rapport I_1/I_2 est compris entre 0,37 et
 0,10 et, de préférence, entre 0,20 et 0,12.

Les utilisations du titanosilicate (titano-
 silicalite) conforme à la présente invention sont
 35 principalement les suivantes :

- 1 - hydroxylation des composés aromatiques
- époxydation des composés oléfiniques
- oxydation des alcools
- synthèse des glycols et des monométhyléthers de glycol
- 5 - alkylation du benzène avec l'éthylène ou l'éthanol ou alkylation du toluène avec le méthanol
- craquage et hydrocraquage
- isomérisation des n-paraffines et des naphtènes
- 10 - reformage
- isomérisation des polyalkyles aromatiques substitués
- conversion des diméthyléthers et/ou du méthanol ou d'autres alcools à faible poids moléculaire dans les hydrocarbures
- 15 - polymérisation des composés contenant des liaisons oléfiniques ou acétyléniques
- conversion des composés carbonyles aliphatiques dans les hydrocarbures au moins partiellement aromatiques
- séparation de l'éthylbenzène des autres hydrocarbures aromatiques en C8
- 20 - hydrogénation ou déshydrogénation des hydrocarbures
-
-
- déshydratation des composés aliphatiques contenant
- 25 de l'oxygène
- conversion des oléfines dans les composés à indice d'octane élevé.

Nous décrirons maintenant quelques exemples afin de mieux faire comprendre l'invention, sans
 30 toutefois limiter celle-ci en aucune manière.

EXEMPLE 1

Une solution obtenue en dissolvant 11,4 g
 35 d'orthotitanate de tétraéthyle dans 208 g d'orthosilicate de tétraéthyle est ajoutée, avec agitation énergique,

1 à 259 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de
tétrabutylammonium (TBA) à 20% en poids.

La solution est maintenue à 40 - 50°C pendant
quatre heures, avec agitation, en compensant les pertes
5 par évaporation par de l'eau déminéralisée. Enfin, on
ajoute, avec agitation, 500 g d'eau déminéralisée.
Le mélange réactionnel ainsi obtenu (qui a la composition
molaire suivante :

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 20$; $\text{TBA}^+/\text{SiO}_2 = 0.2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 39$)
10 est introduit dans un autoclave et est chauffé pendant
3 jours sous agitation à 170°C et sous la pression
résultante de l'autoclave.

Le produit obtenu est ensuite centrifugé et
lavé deux fois avec redispersion dans l'eau déminéralisée
15 et centrifugation.

Le produit solide est ensuite séché à l'étuve
à 120°C pendant deux heures, puis est calciné 550°C
pendant 4 heures. Le matériau ainsi traité présente
la composition suivante à l'état anhydre :
20 $\text{SiO}_2 = 98.2\%$; $\text{TiO}_2 = 1.8\%$.

La figure 1 représente le diffractogramme
des rayons X pour les poudres, tandis que le tableau
I indique les intensités relatives des raies les plus
intenses. L'analyse par diffraction aux rayons X montre
25 que le produit est une TS-2 avec $I_1 \approx 0$. La figure 2
représente le spectre IR de l'échantillon.

EXEMPLE 2

Dans un ballon à trois tubulures de 100 cc
30 muni de réfrigérant à reflux, on introduit 20 g d'anisol
et 2 g de catalyseur préparé de la manière décrite à
l'exemple 1.

Le mélange est mis sous agitation et porté
à 130°C dans un bain d'huile. On y ajoute ensuite 3,5cc
35 de H_2O_2 à 36% en volume, pendant 16 minutes. 80 minutes

- 1 après la fin de cette addition, on obtient une transformation totale du H_2O_2 . Après refroidissement, le mélange est analysé par chromatographie en phase gazeuse, qui donne les résultats suivants :
- 5 % en poids d'hydroxyanisol = 9,8, rapport ortho/para = 0,6, rendement de H_2O_2 = moles d'hydroxyanisol formées/moles de H_2O_2 introduites = 51%.

EXEMPLE 3

- 10 A une solution obtenue en ajoutant à 16 g d'eau déminéralisée 3,7 g d'une solution aqueuse à 50% d'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEA) et 13,44 g d'une solution aqueuse à 31,5% d'hydroxyde de tétrapropyl-
- 15 ammonium (TPA), on ajoute avec agitation énergique une solution obtenue en dissolvant 1,9 g d'orthotitanate de tétraéthyle dans 34,7 g d'orthosilicate de tétraéthyle. Le mélange est maintenu à 40-50°C sous agitation pendant 4 heures, en compensant les pertes
- 20 par évaporation par de l'eau déminéralisée. Finalement, on ajoute 94 g d'eau déminéralisée. Le mélange ainsi obtenu (qui a la composition molaire suivante : $SiO_2/TiO_2 = 20$; $(TEA^+ + TPA^+)/SiO_2 = 0.17$; $H_2O/SiO_2 = 35$) est introduit dans un autoclave et chauffé sous agitation
- 25 à la température de 165°C pendant 4 jours et sous la pression de l'autoclave.

- Le produit obtenu est centrifugé et lavé deux fois avec redispersion dans l'eau déminéralisée et centrifugation. Le produit solide est séché à l'étuve à 120°C pendant 4 heures. Le matériau ainsi traité
- 30 présente la composition suivante à l'état anhydre : $SiO_2 = 97,7\%$; $TiO_2 = 2,3\%$. La figure 3 représente le diffractogramme des rayons X des poudres, qui apparaît semblable à celui de la TS-1 décrite dans le brevet belge précité. Le tableau II indique les intensités
- 35 relatives des raies les plus intenses. Le rapport I_1/I_2

- 1 est de 0,35. La figure 4 représente le spectre IR de l'échantillon.

EXEMPLE 4.

- 5 Dans un autoclave de 0,5 litre pourvu d'un dispositif d'agitation mécanique, d'un système de thermostatisation, d'une commande à pression constante, on introduit 200 cc de méthanol, 1,1 g de catalyseur préparé comme à l'exemple 3 et 0,800 g d'éther butylique
10 tertiaire de méthyle servant de standard interne. Dans un flacon relié à l'autoclave, on introduit 10 cc de H_2O_2 à 33% en volume. Après thermostatisation à 40°C et mise sous pression de 4 atmosphères de propylène (maintenue constante pendant toute la durée de la
15 réaction), on ajoute l'eau oxygénée à la suspension, avec agitation énergique. La réaction est contrôlée en prélevant de petits échantillons, qui sont analysés. L'eau oxygénée est titrée par iodométrie et les produits de la réaction sont déterminés quantitativement par
20 chromatographie en phase gazeuse, en utilisant une colonne remplie de Porapak PS, longueur 1,8 m. Après 75 minutes de réaction, l'eau oxygénée est transformée à raison de 89%.

- Les produits sont constitués d'oxyde de
25 propylène (0,0860 mole) et de ses produits d'hydrolyse (0,0002 mole) qui sont principalement le 1-méthoxy-2-hydroxypropane et le 1-hydroxy-2-méthoxypropane.

EXEMPLE 5.

- 30 Une solution obtenue en ajoutant 1,9 g d'orthotitarate de tétraéthyle à 34,7 g d'orthosilicate de tétraéthyle est versée, avec agitation énergique, dans une solution aqueuse obtenue en mélangeant 44,1g d'une solution aqueuse à 18,4% d'hydroxyde de tétra-
35 butylammonium (TBA), 3,8 g d'une solution aqueuse à

- 1 40% d'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEA) et 10 g d'eau déminéralisée.

La solution est maintenue sous agitation pendant 4 heures, à 40-50°C, en compensant les pertes par évaporation par de l'eau déminéralisée. Finalement, on ajoute 57 g d'eau déminéralisée, avec agitation.

Le mélange réactionnel ainsi obtenu (qui a la composition molaire suivante : $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=20$; $(\text{TBA}^+ + \text{TEA}^+)/\text{SiO}_2=0,25$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=35$) est introduit dans un autoclave et chauffé avec agitation à 175°C pendant 15 heures et à la pression de l'autoclave.

Le produit obtenu est centrifugé et lavé deux fois, avec redispersion dans l'eau déminéralisée et centrifugation.

Le solide est ensuite séché à l'étuve à 120°C pendant 4 heures. Le matériau ainsi traité a la composition suivante à l'état anhydre :

$\text{SiO}_2 = 97,2\%$; $\text{TiO}_2 = 2,8\%$.

La figure 5 représente le diffractogramme des poudres aux rayons X et le tableau III indique les intensités relatives des raies les plus intenses. Le rapport I_1/I_2 est de 0,27. La figure 6 représente le spectre IR de l'échantillon.

EXEMPLE 6.

On opère avec l'appareillage et suivant la méthode de l'exemple 4.

On introduit dans l'autoclave 250 cc de méthanol, 3,0 g d'éther méthylique de butyle tertiaire et 2,0 g de catalyseur préparé comme à l'exemple 5.

On introduit dans le flacon 12,5 g de H_2O_2 à 33% en volume.

La réaction est effectuée à la température de 23°C et sous une pression de 4 atmosphères de

1 EXEMPLE 8.

Dans l'autoclave décrit à l'exemple 4, on introduit 175 g de méthanol, 2,5 g de catalyseur préparé comme à l'exemple 7, 19,5 g de butène-2-(cis 38%, trans 62%) et 2,23 g de benzène (servant de standard interne). Dans le flacon, on introduit 7,6 g d'eau oxygénée à 60 % en volume. Après therm. tatisation à 30°C, l'eau oxygénée est ajoutée à la suspension, avec agitation énergique. La disparition de H_2O_2 et la formation des produits sont observées de la même manière qu'à l'exemple 4. Après 70 minutes, la transformation de H_2O_2 est de 99%; il s'est formé du cis 2,5-époxybutane (0,117 mole), du trans-2,3-époxybutane (0,0140 mole) et leurs produits d'hydrolyse (0,0016 mole).

15 EXEMPLE 9.

Dans un ballon à 3 tubulures muni d'un réfrigérant à reflux de 250°C, on introduit 59,9 g de phénol, 11,1 g d'acétone, 14,5 g d'eau et 3,2 g de catalyseur préparé de la manière décrite à l'exemple 7.

Le mélange est mis sous agitation et porté à 100°C dans un bain d'huile. On y ajoute ensuite, en 42 minutes, 9,2 g de H_2O_2 à 60% en poids. Huit minutes après la fin de l'addition, on obtient une transformation totale de H_2O_2 .

Avant refroidissement, le mélange est analysé par chromatographie en phase gazeuse, qui donne les résultats suivants :

% en poids de phénol = 13,32 ;

30 rapport ortho/para = 1,2

Rendement H_2O_2 = moles de diphénol produites/ moles de H_2O_2 introduites = 71.

EXEMPLE 10.

1 Une solution obtenue en dissolvant 1,9 g
d'orthotitanate de tétraéthyle dans 34,7 g
d'orthosilicate de tétraéthyle est ajoutée avec agitation
énergique à une solution aqueuse obtenue en mélangeant
5 29,4 g d'une solution aqueuse à 18,4% d'hydroxyde de
tétrabutylammonium (TBA), 13,4 g d'une solution
aqueuse à 31,5 g d'hydroxyde de tétrapropylammonium
(TPA) et 15 g d'eau déminéralisée.

La solution est maintenue sous agitation
10 pendant 4 heures à 40-50°C, en compensant les pertes
par évaporation par de l'eau déminéralisée. Finalement,
on ajoute 57 g d'eau déminéralisée, avec agitation.
Le mélange de réaction ainsi obtenu (qui a la composition
molaire suivante :

15 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=20$; $(\text{TPA}^+ + \text{TBA}^+)/\text{SiO}_2=0,25$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=35$)
est introduit dans un autoclave et chauffé sous agitation
à 175°C pendant 15 heures à la pression de l'autoclave.

Le produit obtenu est centrifugé et lavé deux
fois avec redispersion dans l'eau déminéralisée et
20 centrifugation. Le solide est ensuite séché à l'étuve
à 120°C pendant deux heures, puis calciné à 550°C pendant
4 heures. Le matériau ainsi traité présente la
composition suivante à l'état anhydre :

$\text{SiO}_2 = 97,6\%$; $\text{TiO}_2 = 2,4\%$.

25 La figure 9 reproduit le diffractogramme des
poudres aux rayons X.

Le tableau V indique les intensités relatives
des raies les plus intenses. Le rapport I_1/I_2 est de
0,31. La figure 10 reproduit le spectre IR de
30 l'échantillon.

EXEMPLE 11.

Dans un ballon à 3 tubulures de 250cc muni
d'un réfrigérant à reflux, on introduit 90 g de phénol,
35 16,7 g d'acétone, 21,8 g de H_2O et 4,8 g de catalyseur

- 1 préparé de la manière décrite à l'exemple n° 10. Le
mélange est mis sous agitation et porté à 100°C dans
un bain d'huile. On y ajoute ensuite, en 48 minutes,
12,3 g de H_2O_2 à 60% en poids. Huit minutes après
5 l'achèvement de l'addition, on obtient une transformation
totale de H_2O_2 . Après refroidissement, le mélange est
analysé par chromatographie en phase gazeuse, qui donne
les résultats suivants :
% en poids de diphénol : 13,98 ;
10 rapport ortho/para = 1,27 ;
Rendement H_2O_2 = moles de phénol produites/moles de H_2O_2
introduites = 79.

EXEMPLE 12

- 15 Une solution obtenue en dissolvant 1,9 g
d'orthotitanate de tétraéthyle dans 34,7 g d'ortho-
silicate de tétraéthyle est ajoutée avec agitation
énergique à une solution obtenue en mélangeant 17 g
d'une solution aqueuse d'hydroxyde de méthyltributyl-
20 ammonium (MTBA) à 40% en poids, 23,8 g d'une solution
aqueuse à 4% d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMA).
La solution est maintenue à 40-50°C pendant
4 heures, avec agitation, en compensant les pertes par
évaporation par de l'eau déminéralisée. Finalement,
25 on ajoute 73 g d'eau déminéralisée avec agitation. Le
mélange réactionnel ainsi obtenu (qui a la composition
molaire suivante : $SiO_2/TiO_2 = 20$; $(MTEA + TMA)/SiO_2$
0,25 ; $H_2O/SiO_2 = 35$) est introduit dans un autoclave
et chauffé avec agitation à 175°C pendant 15 heures
30 à la pression de l'autoclave.

Le produit obtenu est centrifugé et lavé deux
fois, avec redispersion dans l'eau déminéralisée et
centrifugation.

- 35 Le produit solide est ensuite séché à l'étuve
à 120°C pendant deux heures, puis est calciné à 550°C

1 pendant 4 heures.

Le matériau ainsi traité présente la composition suivante à l'état anhydre :

$\text{SiO}_2 = 97,3\%$; $\text{TiO}_2 = 2,7\%$.

5 La figure 11 représente le diffractogramme des poudres aux rayons X et le tableau VI reproduit les intensités relatives des raies les plus intenses. Le rapport I_1/I_2 est de 0,26. La figure 12 représente le spectre IR de l'échantillon.

10

EXEMPLE 13.

On opère de la même manière et avec le même appareillage qu'à l'exemple 4. On introduit dans l'autoclave 280 ml de méthanol, 3,15 g d'éther méthylique
15 de butyle tertiaire et 1,8 g de catalyseur préparé comme à l'exemple 12.

Dans le flacon, on introduit 25 cc d'eau oxygénée à 33% en volume. La réaction est effectuée à la température de 35°C, sous une pression de 5
20 atmosphères de propylène.

Après 70 minutes, l'eau oxygénée est transformée à 95% et il s'est formé 0,224 mole d'oxyde de propylène et 0,0065 mole de ses produits d'hydrolyse.

25 EXEMPLE 14.

Une solution obtenue en dissolvant 3,8 g d'orthotitanate de tétraéthyle dans 59,3 g d'orthosilicate de tétraéthyle est ajoutée avec agitation énergique à une solution aqueuse obtenue en mélangeant
30 78 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBA) à 20% en poids et 54 g d'une solution aqueuse à 40% d'hydroxyde de tétraméthyléthanolammonium (TMEA).

La solution est maintenue à 40-50°C pendant
35 4 heures et sous agitation, en compensant les pertes

5.70	MW
5.57	MW
5.35	W
5.02	W
4.97	W
4.60	W
4.36	W
4.26	MW
4.08	W
4.00	W
3.85	S
3.82	S
3.75	MW
3.72	M
3.65	MW
3.48	W
3.44	W
3.35	W
3.31	W
3.25	W
3.05	MW
2.99	MW
2.94	W
2.87	W
2.73	W

2.61	W
2.51	W
2.49	W
2.42	W
2.40	W
2.01	MW
1.99	MW

TABLEAU III

Distances interplanaires d(A) Intensités relatives

11.13	VS
10.01	S
6.71	W
6.36	MW
5.99	MW
5.71	W
5.57	MW
5.39	W
5.01	W
4.61	W
4.36	W
4.26	W
4.09	W
4.00	W
3.85	S
3.75	MW

3.14	W
3.05	MW
2.98	MW
2.86	W
2.73	W
2.61	W
2.51	W
2.49	W
2.42	W
2.39	W
2.01	MW MW
2.00	MW MW

TABLEAU VI

Distances interplanaires $d(\text{\AA})$	Intensités relatives
11.13	VS
10.01	S
6.71	W
6.36	MW
5.99	MW
5.71	W
5.57	MW
5.39	W
5.01	W
4.61	W
4.36	W

TABLEAU VIII

Distances interplanaires $d(\text{\AA})$ Intensités relatives

11.13	VS
10.00	S
6.70	W
6.42	W
5.93	MW
5.72	W
5.57	MW
5.13	W
5.02	W
4.98	W
4.61	W
4.36	W
3.85	S
3.83	S
3.72	M
3.65	W
3.48	W
3.35	W
3.32	W
3.05	MW
2.98	MW
2.61	W
2.51	W

2.49	W
2.01	MW
1.99	MW

Dans les tableaux précédents :

VS = très forte

S = forte

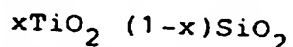
M = moyenne

MW = moyenne - faible

W = faible

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé pour la préparation de matériaux synthétiques cristallins poreux, constitués d'oxydes de silicium et de titane répondant à la formule



où x est compris entre 0,0005 et 0,04, à partir d'une source d'oxydes de silicium et de titane, d'une base organique azotée choisie dans le groupe constitué des hydroxydes de tétra-alkylammonium et, éventuellement, de trialkylalcanolammonium et d'eau, avec les rapports molaires suivants :

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ de 5 à 200

OH^-/SiO_2 de 0,1 à 2,0

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 10 à 200

RN^+/SiO_2 de 0,1 à 2

où RN^+ est le cation tétra-alkylammonium et, éventuellement trialkylalcanolammonium, le mélange des réactifs avec l'eau étant soumis à traitement hydrothermique en autoclave à une température comprise entre 90 et 200°C sous la pression de l'autoclave pendant une période de 10 heures à 30 jours et les cristaux obtenus étant ensuite séparés de la solution mère, lavés à l'eau et séchés et, finalement, chauffés dans l'air à une température comprise entre 450 et 700°C pendant 1 à 72 heures, caractérisé par le fait que les hydroxydes sont choisis dans le groupe constitué de l'hydroxyde de tétrabutylammonium et de l'hydroxyde de méthyl-tributylammonium pris séparément, ou bien dans le groupe constitué de l'hydroxyde de tétrabutylammonium, de l'hydroxyde de tétraéthylammonium, de l'hydroxyde de tétrapropylammonium, de l'hydroxyde de méthyltributylammonium, de l'hydroxyde de tétraméthylammonium et de l'hydroxyde de triméthyléthanolammonium en mélange binaire ou ternaire entre eux.

2. Matériau synthétique cristallin poreux

1 6. Matériau synthétique cristallin poreux
obtenu par le procédé décrit à la revendication 1, dans
lequel les hydroxydes de tétra-alkylammonium sont un
mélange d'hydroxydes de tétrabutylammonium et de
5 tétrapropylammonium, caractérisé par le fait que son
spectre de diffraction aux rayons X correspond à celui
représenté à la figure 9, dans lequel le rapport I_1/I_2
est compris entre 0,37 et 0,10 et, de préférence, entre
0,37 et 0,25, et que son spectre IR correspond à celui
10 représenté à la figure 10.

7. Matériau synthétique cristallin poreux
obtenu suivant le procédé décrit à la revendication
1, dans lequel les hydroxydes de tétra-alkylammonium
sont un mélange d'hydroxydes de méthyltributylammonium
15 et de tétraméthylammonium, caractérisé par le fait que
son spectre de diffraction aux rayons X correspond à
celui représenté à la figure 11, dans lequel le rapport
 I_1/I_2 est compris entre 0,37 et 0,10 et, de préférence,
entre 0,30 et 0,20, et que son spectre IR correspond
20 à celui représenté à la figure 12.

8. Matériau synthétique cristallin poreux
obtenu suivant le procédé décrit à la revendication
1, dans lequel les hydroxydes sont un mélange
d'hydroxydes de tétrabutylammonium et de
25 triméthyl-éthanolammonium, caractérisé par le fait que
son spectre de diffraction aux rayons X correspond à
celui représenté à la figure 13, dans lequel le rapport
 I_1/I_2 est compris entre 0,37 et 0,10 et, de préférence,
entre 0,20 et 0,12, et que son spectre IR correspond
30 à celui représenté à la figure 14.

FIG. 1

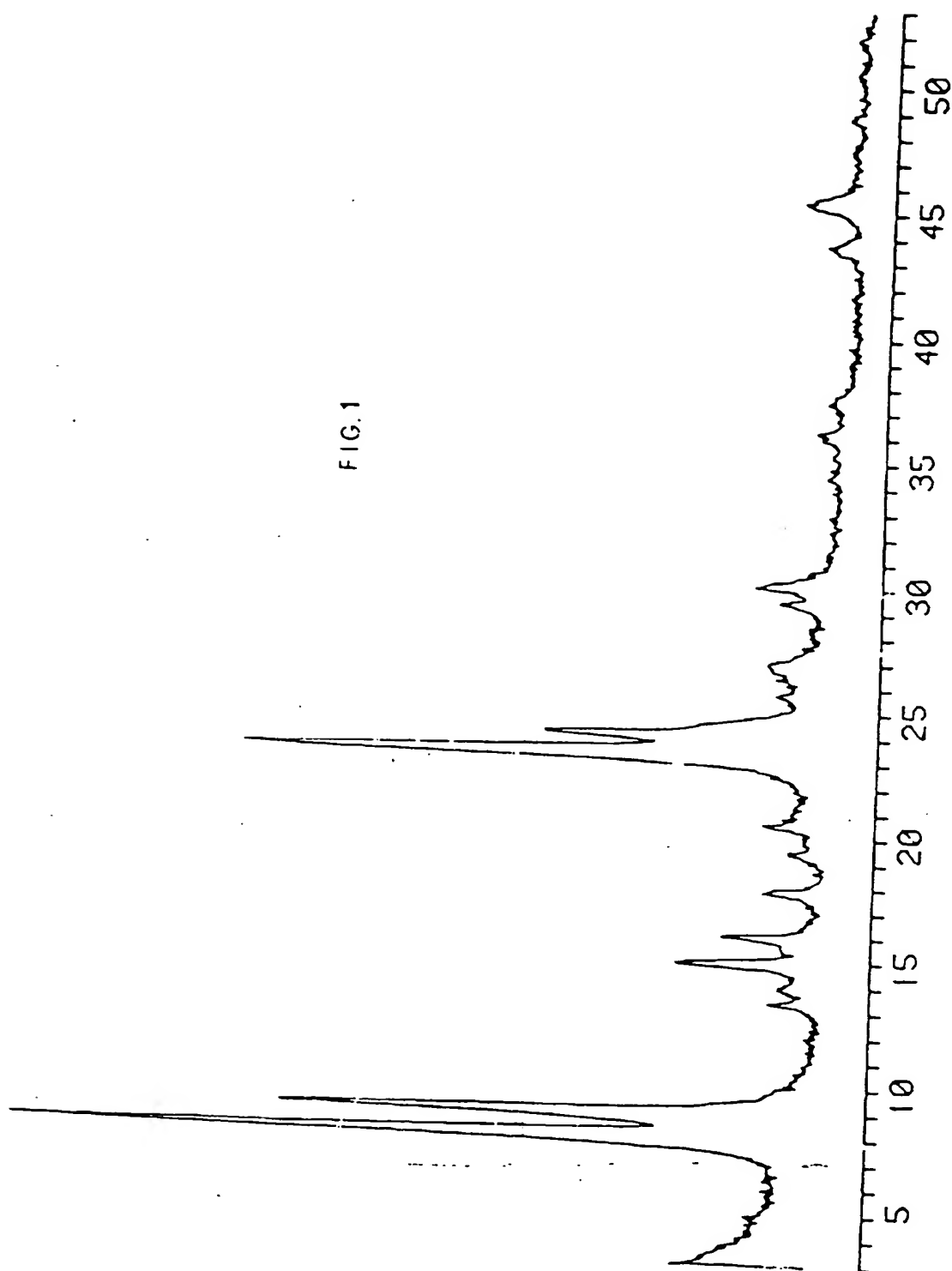


FIG. 2

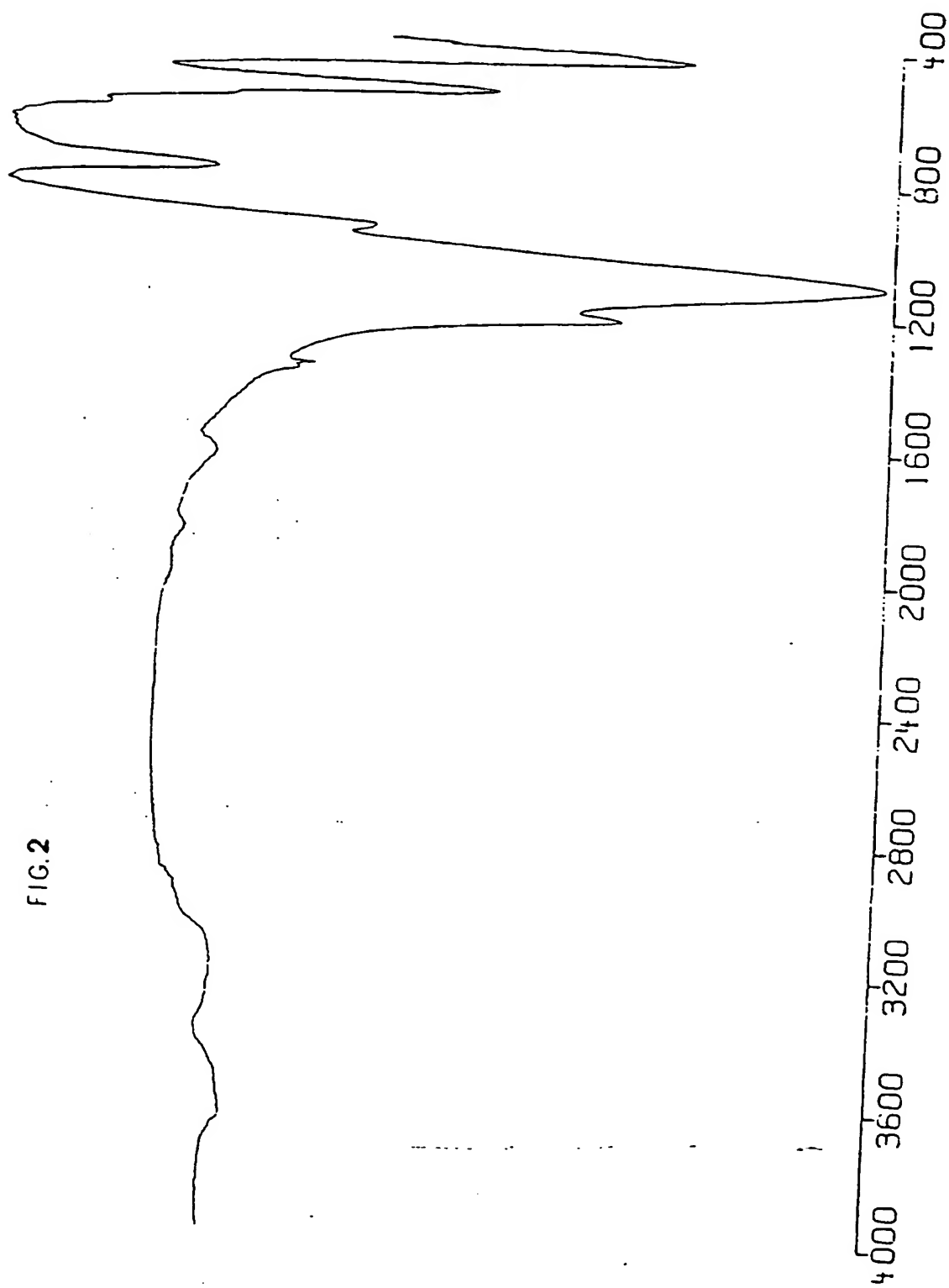


FIG. 5

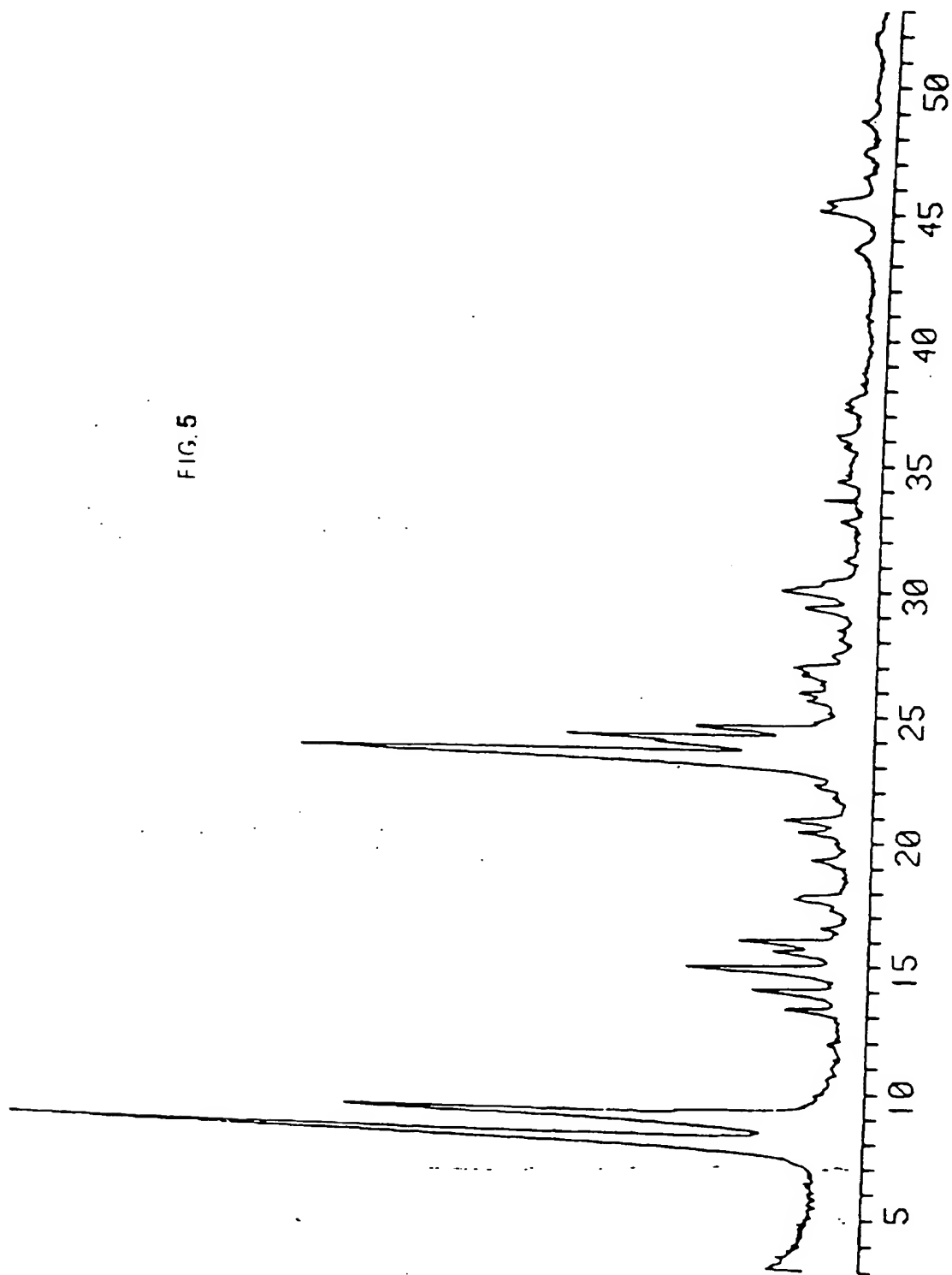


Fig.6

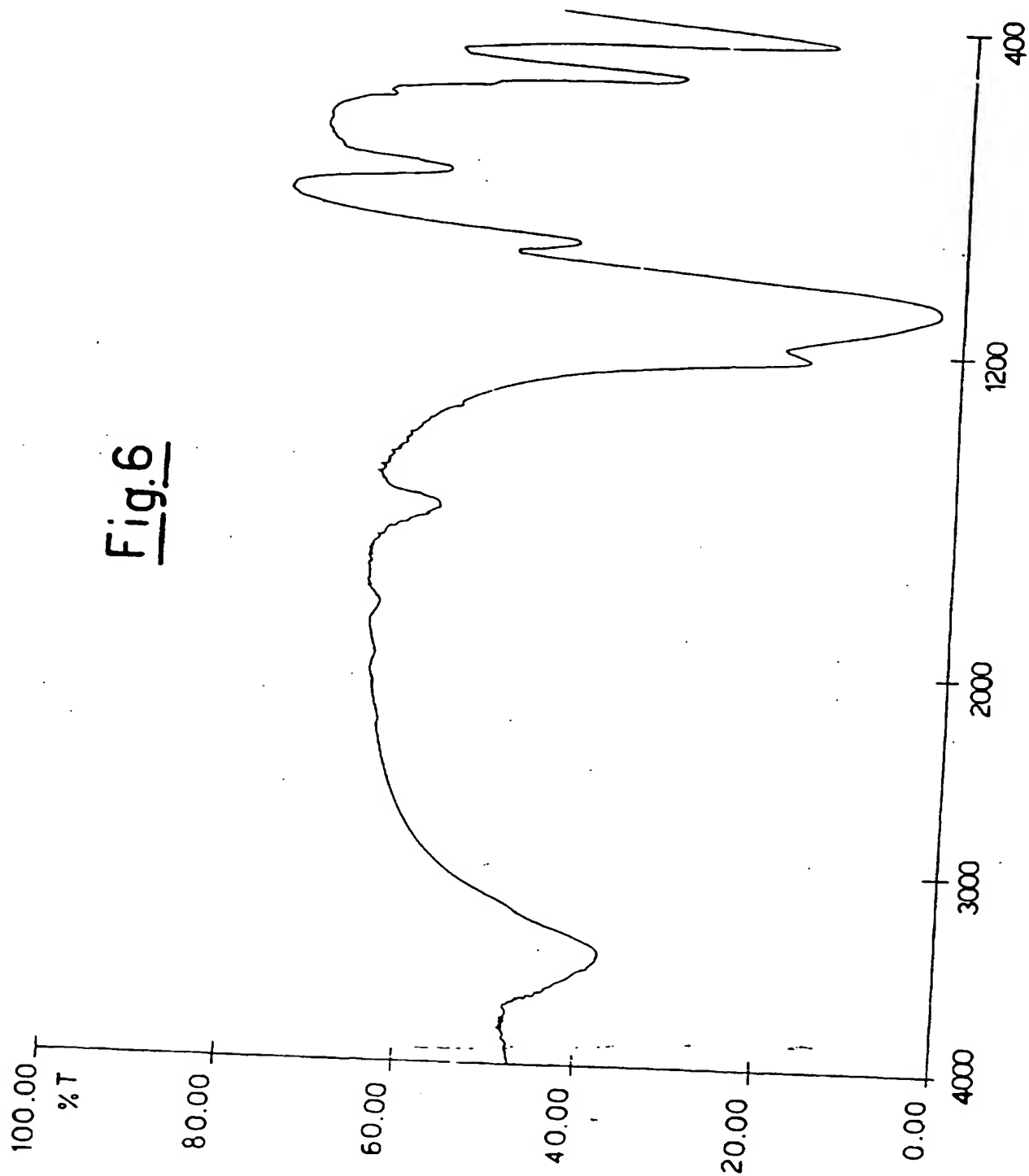


FIG. 9

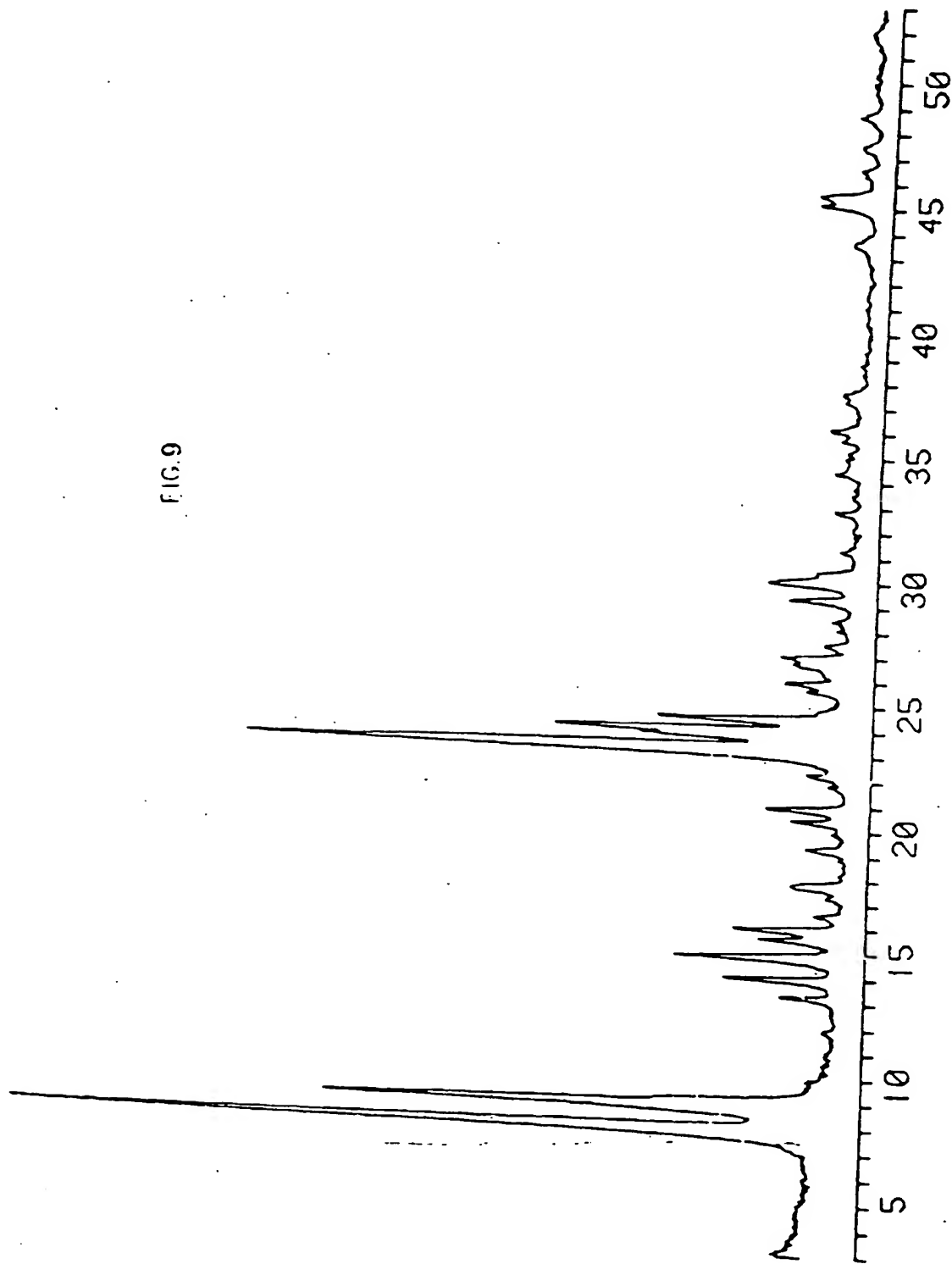


FIG 11

